

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11264041
PUBLICATION DATE : 28-09-99

APPLICATION DATE : 17-03-98
APPLICATION NUMBER : 10066661

APPLICANT : TOSHIBA CORP;

INVENTOR : YAMAMOTO MASAOKI;

INT.CL. : C22C 19/00

TITLE : HYDROGEN ABSORPTION ALLOY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce cost/weight and to increase a hydrogen absorption quantity/ discharge quantity by increasing a Ca site of CaNi type, having a specific composition in which part of Ca is replaced with Mg, etc., part of Ni with Co, etc., so as to improve stability of hydrogen easy to discharge.

SOLUTION: In the hydrogen absorption alloy, which contains the alloy expressed in the formula of $\text{Ca}_{1-a}\text{Mg}_a(\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x)_z$ (M: Co, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, Cr, Nb, Ta, V, B, P, $0 < a < 0.5$, $0 < x \leq 8$, $2 < z < 4.5$), as necessary Ca is replaced with a rare earth element including Y of 0-0.5, in addition replaced with Ti or Zr of 0-0.3, also a total quantity of replaced elements is preferably about ≥ 0.6 , the problem hard to discharge hydrogen due to high stability of hydrogen with a CaNi₅ type alloy is improved. Further, The alloy enables to improve the absorption/release property of hydrogen absorption/discharge speed, etc., as well as a static hydrogen absorption property.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

ROBIC BREVETS
PATENTS
30 JUL. 2003
RECU - RECEIVED

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-264041

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 2 C 19/00

識別記号

F I

C 2 2 C 19/00

F

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-66661
(22) 出願日 平成10年(1998) 3月17日

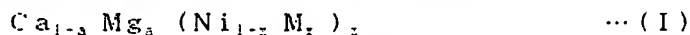
(71) 出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72) 発明者 酒井 勲
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内
(72) 発明者 河野 龍興
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内
(72) 発明者 吉田 秀紀
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外 6 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金

(57) 【要約】

【課題】 CaサイトをCaNi₅型より多量に含む組成を有し、前述した水素との安定性が高すぎて水素を放出し難い問題を改善し、かつ低価格、軽量で、しかも可



ただし、MはCo, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, Cr, Nb, Ta, V, BおよびPから選ばれる少なくとも1つの元素、a, xおよびzはそ

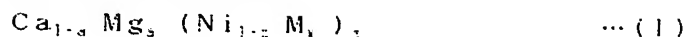
逆的に水素を吸蔵・放出できる量をさらに増大した水素吸蔵合金を提供を提供しようとするものである。

【解決手段】 下記一般式(I)で表される合金を含むことを特徴とする。

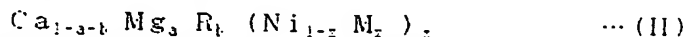
それぞれ $0 < a < 0.5$, $0 < x \leq 0.8$, $2 < z < 4.5$ として規定される。

【特許請求の範囲】

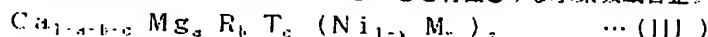
【請求項1】 下記一般式(I)で表される合金を含む



ただし、MはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、Cr、Nb、Ta、V、BおよびPから選ばれる少なくとも1つの元素、a、xおよびzはそれぞれ $0 < a < 0.5$ 、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $2 < z < 4$ 、



ただし、RはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素、MはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、Cr、Nb、Ta、V、BおよびPから選ばれる少なくとも1つの元素、a、b、xお



ただし、RはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素、TはTiおよびZrから選ばれる少なくとも1つの元素、MはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、Cr、Nb、Ta、V、BおよびPから選ばれる少なくとも1つの元素、a、b、c、xおよびzはそれぞれ $0 < a < 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 < c \leq 0.3$ 、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $2 < z < 4$ 、5として規定される。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、水素貯蔵用機器や冷暖房用ヒートポンプ装置等に用いられる水素吸蔵合金に関する。

【0002】

【従来の技術】水素吸蔵合金は、エネルギー源としての水素を安全かつ容易に貯蔵できる材料であり、新しいエネルギー変換および貯蔵用材料として非常に注目されている。機能性新素材としての水素吸蔵合金の応用分野は、水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、熱-機械エネルギーの変換、水素の分離・精製、水素同位体の分離、水素を活性物質とした電池、合成化学における触媒、温度センサなどの広範囲に亘って提案されている。

【0003】特に、水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送に用いられ水素吸蔵合金は、固体である合金中にそれぞれ固有の温度、圧力条件で水素を可逆的に吸蔵・放出できることが不可欠である。このような用途を実現するための水素吸蔵合金の重要な条件は、(1)可逆的に水素を吸蔵・放出できる量が多いこと、(2)水素の吸蔵・放出の繰り返しによる合金性能の劣化が少ないこと、(3)活性化が容易であること、および(4)合金コストが安価であること、等が挙げられ、従来より種々の水素吸蔵合金が提案されている。

【0004】前述した条件のうち、活性化の容易さや合金コストの観点から実用に供し得る水素吸蔵合金としては特公昭49-34315号公報、特開昭53-14193号公報に開示されたCaNi₅合金が知られてい

ことを特徴とする水素吸蔵合金。

5として規定される。

【請求項2】 下記一般式(II)で表される合金を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

およびzはそれぞれ $0 < a < 0.5$ 、 $0 < b \leq 0.5$ 、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $2 < z < 4$ 、5として規定される。

【請求項3】 下記一般式(III)で表される合金を含むことを特徴とする水素吸蔵合金。

る。しかしながら、この水素吸蔵合金は比較的熱的に不安定であるという問題があった。このため、特公平3-38327号公報、特公平3-75618号公報にはCaNi₅合金のNiの一部を他の元素で置換することにより前記熱的な不安定性を改善することが開示されている。

【0005】しかしながら、CaNi₅をベースとする水素吸蔵合金は可逆的に水素を吸蔵・放出する量に限界があり、この特性をさらに向上するという要望に対応することができないという問題がある。

【0006】一方、Ca-Ni系金属間化合物はCaNi₅型以外にも多数存在する。Mat.Res. Bull., 15, (1980) 275 には、CaをCaNi₅型よりも多量に含む金属間化合物、例えばCaNi₂、CaNi₃、またはCaの一部をMgで置換したCa_{1-x}Mg_xNi₅系合金が報告されている。前者の金属間化合物は、CaNi₅型より常温付近で多量の水素を吸蔵する特性を有する。

【0007】

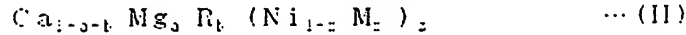
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前者の金属間化合物(水素吸蔵合金)は水素との安定性が高すぎて水素を放出し難いという問題がある。後者の水素吸蔵合金は、水素吸蔵量が減少するという問題がある。したがって、いずれの水素吸蔵合金も水素貯蔵用機器や冷暖房用ヒートポンプ装置等に実用化するに至っていない。

【0008】本発明は、CaサイトをCaNi₅型よりも多量に含む組成を有し、前述した水素との安定性が高すぎて水素を放出し難い問題を改善し、かつ低価格、軽量で、しかも可逆的に水素を吸蔵・放出できる量をさらに増大した水素吸蔵合金を提供しようとするものである。

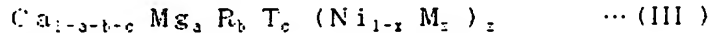
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係る水素吸蔵合金は、下記一般式(I)で表される合金を含むことを特徴とするものである。

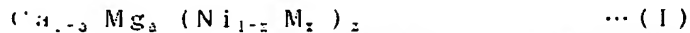
ただし、MはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、Cr、Nb、Ta、V、BおよびPから選ばれる少なくとも1つの元素、a、xおよびzはそれぞれ $0 < a < 0.5$ 、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $2 < z < 4$ 、



ただし、RはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素、MはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、Cr、Nb、Ta、V、BおよびPから選ばれる少なくとも1つの元素、a、b、xおよびzはそれぞれ $0 < a < 0.5$ 、 $0 < b \leq 0.5$ 、 0



ただし、RはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素、TはTiおよびZrから選ばれる少なくとも1つの元素、MはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、Cr、Nb、Ta、V、BおよびPから選ばれる少なくとも1つの元素、a、b、c、xおよびzはそれぞれ $0 < a < 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 < c \leq 0.3$ 、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $2 < z < 4$ 、5として規定される。



ただし、MはCo、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、Cr、Nb、Ta、V、BおよびPから選ばれる少なくとも1つの元素、a、xおよびzはそれぞれ $0 < a < 0.5$ 、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $2 < z < 4$ 、5として規定される。

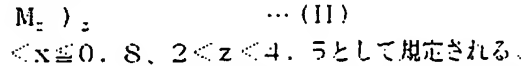
【0014】前記Mgの量(a)を前記範囲にすることによって、高い水素吸蔵量を維持しつつ、水素を放出し難いという問題を改善することができる。Mgの量(a)が0.5を超えると、水素吸蔵量が著しく低下する恐れがある。より好ましいMgの量(a)は、 $0.1 \leq a \leq 0.4$ であり、さらに好ましいMgの量(a)は $0.15 \leq a \leq 0.35$ である。

【0015】前記Niの置換元素であるMは、Co、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、Cr、Nb、Ta、V、BおよびPから選ばれる少なくとも1つの元素である。このようなMの置換により、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出速度等の吸蔵・放出特性を向上できるとともに、サイクル特性を改善することができる。これは、前記Mの置換により水素吸蔵合金の吸蔵・放出が容易になることに起因するものと推定される。前記Mの置換量(x)が0.8を超えると、水素吸蔵量が低下する恐れがある。より好ましい前記Mの置換量(x)は、 $0.02 \leq x \leq 0.5$ である。

【0016】特に、MとしてCoを用いることが好ましい。Coの置換は、水素の吸蔵・放出における可逆性が良好になり、サイクル特性が大幅に改善される。また、水素の吸蔵・放出曲線におけるフラットの傾きが小さくなり、吸蔵時と放出時のヒステリシスの低減等により静的な水素吸蔵特性も改善することが可能になる。Coの

5として規定される。

【0010】本発明に係わる別の水素吸蔵合金は、下記一般式(II)で表される合金を含むことを特徴とするものである。



【0011】本発明に係わるさらに別の水素吸蔵合金は、下記一般式(III)で表される合金を含むことを特徴とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わる水素吸蔵合金(1)～(3)を詳細に説明する。

(1) 水素吸蔵合金

この水素吸蔵合金は、下記一般式(1)で表される合金を含む。

【0013】

置換量をx1、他の置換元素Mの置換量をx2とした時($x1 + x2 = x$)、Coの置換量(x1)は $0.01 \leq x1 \leq 0.5$ にすることが好ましい。Coの置換量(x1)を0.01未満にすると、Coの置換による前記効果を十分に達成することが困難になる。一方、Coの置換量(x1)が0.5を超えると水素吸蔵量の低下を招くとともに、合金コストが高くなる恐れがある。より好ましいCoの置換量(x1)は $0.02 \leq x1 \leq 0.35$ ($x1 + x2 = x$ は $0.02 \leq x \leq 0.5$)である。

【0017】前記(Ca、Mg)と(Ni、M)の比(z)が2を超えた場合は、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出速度等の吸蔵・放出特性を向上できる。しかしながら、zが4.5以上になると水素吸蔵合金の水素サイトが減少して水素吸蔵量が低下する恐れがある。より好ましいzは、 $3 \leq z \leq 4$ 、さらに好ましいZは $3 \leq z \leq 3.8$ である。

【0018】前記水素吸蔵合金において、C、N、O、F、S等の不純物元素を含むことを許容する。これらの不純物の水素吸蔵合金中の含有量は、1重量%以下にすることが好ましい。

【0019】以上説明したように本発明の水素吸蔵合金(1)は、前記一般式(1)で表される合金を含むため、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出速度等の吸蔵・放出特性が向上され、かつ軽量で水素吸蔵量が増大され、しかもサイクル特性が改善される。

【0020】(2) 水素吸蔵合金

この水素吸蔵合金は、下記一般式(II)で表される合金を含む。

ただし、RはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素、MはCo, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, Cr, Nb, Ta, V, BおよびPから選ばれる少なくとも1つの元素、a, b, xおよびzはそれぞれ $0 < a < 0.5$ 、 $0 < b \leq 0.5$ 、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $2 < z < 4.5$ として規定される。

【0021】前記Mgの量(a)を前記範囲にすることによって、高い水素吸蔵量を維持しつつ、水素を放出し難いという問題を改善することができる。Mgの量

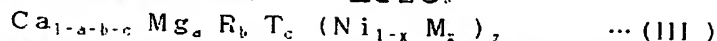
(a)が0.5を超えると、水素吸蔵量が著しく低下する恐れがある。より好ましいMgの量(a)は、 $0.1 \leq a \leq 0.4$ であり、さらに好ましいMgの量(a)は $0.15 \leq a \leq 0.35$ である。

【0022】前記Rは、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素である。このような希土類元素のうち、水素吸蔵合金の低コスト化を図る観点から、La, Ce, Pr, Ndから選ばれる少なくとも1つの元素を用いることが好ましく、特に希土類元素の混合物であるミッシュメタル、例えばCeがリッチなMm、LaがリッチなLmを用いることがより好ましい。

【0023】前記Caの一部を前記Rで置換することにより、水素吸蔵量を減少させることなく、水素の吸蔵・放出時の平行圧力を適切な値に制御できるとともに、サイクル特性を改善することができる。ただし、Rの置換量(b)が0.5を超えると水素吸蔵合金の比重が大きくなり、水素の貯蔵・輸送に適用する際の軽量化のメリットが低下する恐れがある。より好ましいRの置換量(b)は、 $0 < b \leq 0.3$ である。

【0024】前記CaのMg及びRによる置換において、前記Mgの量(a)と前記Rの量(b)の和(a+b)は0.6以下、より好ましくは0.5以下にすることが望ましい。

【0025】前記Niの置換元素であるMは、Co, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, Cr, Nb, Ta, V, BおよびPから選ばれる少なくとも1つの元素である。このようなMの置換により、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出速度等の吸蔵・放出特性を向上できるとともに、サイクル特性を改善することができる。これは、前記Mの置換により水素吸蔵合金の吸蔵・



ただし、RはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素、TはTiおよびZrから選ばれる少なくとも1つの元素、MはCo, Mn, Fe, Al, Ga, Zn, Sn, Cu, Si, Cr, Nb, Ta, V, BおよびPから選ばれる少なくとも1つの元素、a, b, c, xおよびzはそれぞれ $0 < a < 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 < c \leq 0.3$ 、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $2 < z < 4.5$ として規定される。

【0031】前記Rは、Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素である。このような希土類元素

放出が容易になることに起因するものと推定される。前記Mの置換量(x)が0.8を超えると、水素吸蔵量が低下する恐れがある。より好ましい前記Mの置換量(x)は、 $0.02 \leq x \leq 0.5$ である。

【0026】特に、MとしてCoを用いることが好ましい。Coの置換は、水素の吸蔵・放出における可逆性が良好になり、サイクル特性が大幅に改善される。また、水素の吸蔵・放出曲線におけるプラトーの傾きが小さくなり、吸蔵時と放出時のヒステリシスの低減等により静的な水素吸蔵特性も改善することが可能になる。Coの置換量をx1、他の置換元素Mの置換量をx2とした時($x1 + x2 = x$)、Coの置換量(x1)は $0.01 \leq x1 \leq 0.5$ にすることが好ましい。Coの置換量(x1)を0.01未満にすると、Coの置換による前記効果を十分に達成することが困難になる。一方、Coの置換量(x1)が0.5を超えると水素吸蔵量の低下を招くとともに、合金コストが高くなる恐れがある。より好ましいCoの置換量(x1)は $0.02 \leq x1 \leq 0.35$ ($x1 + x2 = x$ は $0.02 \leq x \leq 0.5$)である。

【0027】前記(Ca, Mg, R)と(Ni, M)の比(z)が2を超えた場合は、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出速度等の吸蔵・放出特性を向上できる。しかしながら、zが4.5以上になると水素吸蔵合金の水素サイトが減少して水素吸蔵量が低下する恐れがある。より好ましいzは、 $3 \leq z \leq 4$ 、さらに好ましいZは $3 \leq z \leq 3.8$ である。

【0028】前記水素吸蔵合金において、C, N, O, F, S等の不純物元素を含むことを許容する。これらの不純物の水素吸蔵合金中の含有量は、1重量%以下にすることが好ましい。

【0029】以上説明したように本発明の水素吸蔵合金(2)は、前記一般式(II)で表される合金を含むため、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出速度等の吸蔵・放出特性がより一層向上され、かつ軽量で水素吸蔵量が増大され、しかもサイクル特性が改善される。

【0030】(3) 水素吸蔵合金
この水素吸蔵合金は、下記一般式(III)で表される合金を含む。

のうち、水素吸蔵合金の低コスト化を図る観点から、La, Ce, Pr, Ndから選ばれる少なくとも1つの元素を用いることが好ましく、特に希土類元素の混合物であるミッシュメタル、例えばCeがリッチなMm、LaがリッチなLmを用いることがより好ましい。ただし、この水素吸蔵合金においては、前記Rは必須な成分ではない。

【0032】前記Caの一部を前記Rで置換することにより、水素吸蔵量を減少させることなく、水素の吸蔵・放出時の平行圧力を適切な値に制御できるとともに、

イクル特性を改善することができる。ただし、Rの置換量(b)が0.5を超えると水素吸蔵合金の比重が大きくなり、水素の貯蔵・輸送に適用する際の軽量化のメリットが低下する恐れがある。より好ましいRの置換量(b)は、 $0 \leq b \leq 0.3$ である。

【0033】ただし、この水素吸蔵合金においては前記Rは必須な成分ではない。前記Tは、TiおよびZrから選ばれる少なくとも1つの元素であり、この元素でCaの一部をさらに置換することにより水素吸蔵合金の水素吸蔵量を顕著に減少させることなく、水素放出速度等の特性向上や水素吸蔵・放出に伴う水素吸蔵合金の微粉化抑制を図ることが可能になる。前記Tの置換量(c)が0.3を超えると、前記効果が低減されるばかりか、容量低下を招く恐れがある。

【0034】前記CaのMg、RおよびTによる置換において、前記Mgの量(a)と前記Rの量(b)と前記Tの量(c)の和(a+b+c)は0.6以下、より好ましくは0.5以下にすることが望ましい。

【0035】前記Niの置換元素であるMは、Co、Mn、Fe、Al、Ga、Zn、Sn、Cu、Si、Cr、Nb、Ta、V、BおよびPから選ばれる少なくとも1つの元素である。このようなMの置換により、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出速度等の吸蔵・放出特性を向上できるとともに、サイクル特性を改善することができる。これは、前記Mの置換により水素吸蔵合金の吸蔵・放出が容易になることに起因するものと推定される。前記Mの置換量(x)が0.8を超えると、水素吸蔵量が低下する恐れがある。より好ましい前記Mの置換量(x)は、 $0.02 \leq x \leq 0.5$ である。

【0036】特に、MとしてCoを用いることが好ましい。Coの置換は、水素の吸蔵・放出における可逆性が良好になり、サイクル特性が大幅に改善される。また、水素の吸蔵・放出曲線におけるプラトーの傾きが小さくなり、吸蔵時と放出時のヒステリシスの低減等により静的な水素吸蔵特性も改善することが可能になる。Coの置換量をx1、他の置換元素Mの置換量をx2とした時($x1+x2=x$)、Coの置換量(x1)は $0.01 \leq x1 \leq 0.5$ にすることが好ましい。Coの置換量(x1)を0.01未満にすると、Coの置換による前記効果を十分に達成することが困難になる。一方、Coの置換量(x1)が0.5を超えると水素吸蔵量の低下を招くとともに、合金コストが高くなる恐れがある。より好ましいCoの置換量(x1)は $0.02 \leq x1 \leq 0.35$ ($x1+x2=x$ は $0.02 \leq x \leq 0.5$)である。

【0037】前記(Ca、Mg、R、T)と(Ni、M)の比(z)が2を超えた場合は、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出速度等の吸蔵・放出特性を向上できる。しかしながら、zが4.5以上になると水素吸蔵合金の水素吸蔵量が低下する恐れがある。

より好ましいzは、 $3 \leq z \leq 4$ 、さらに好ましいzは $3 \leq z \leq 3.8$ である。

【0038】前記水素吸蔵合金において、C、N、O、H、S等の不純物元素を含むことを許容する。これらの不純物の水素吸蔵合金中の含有量は、1重量%以下にすることが好ましい。

【0039】以上説明したように本発明の水素吸蔵合金(3)は、前記一般式(III)で表される合金を含むため、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出速度等の吸蔵・放出特性が著しく向上され、かつ軽量で水素吸蔵量が增大され、しかもサイクル特性がさらに改善される。

【0040】前述した水素吸蔵合金(1)～(3)を製造するには、例えば各元素を秤量し、不活性ガス雰囲気、例えばアルゴンガス雰囲気中で高周波誘導溶解し、目的組成の合金インゴットを得る方法が採用される。また、得られた合金を溶湯急冷法またはガスアトマイズ法等により超急冷することにより合金の均質性を高めることも可能である。この他、 CaNi_5 系、 Ca_2Ni_7 系、 CaNi_3 系、 CaNi_2 系、 RNi_5 系、 R_2Ni_7 系、 RNi_3 系、 RNi_2 系、 Mg_2Ni 系および MgNi_2 系等の母合金を高周波誘導溶解により予め作製し、これら母合金を目的組成になるように秤量し、溶解して合金インゴットを作製してもよい。このような方法により作製した合金は、真空もしくは不活性雰囲気下で300℃以上、融点未満の温度で0.1～500時間熱処理を施してもよい。

【0041】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を詳細に説明する。

(実施例1) $\text{Ca}(\text{Ni}, \text{Co})_z$ 、 CaNi_2 および MgNi_2 の各母合金を $\text{Ca}_{1-z}\text{Mg}_z(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_2$ 〔ただし、 $a=0.05 \sim 0.55$ 、 $z=2.7 \sim 3.7$ 〕の組成になるように秤量し、アルゴン雰囲気下の高周波誘導炉で溶解することにより複数種の合金インゴットを作製した。これらのインゴットを0.5MPaのアルゴンガス雰囲気下、900℃で3時間の熱処理を施した。得られた各インゴットを300μm以下になるように粉砕し、水素吸蔵合金粉末を作製した。

【0042】各水素吸蔵合金粉末について、ジーベンツ法(JIS H7201)に基づいて30℃で10気圧未満の水素圧下にて圧力-組成等温線を測定し、有効水素吸蔵量(JIS H7003:水素吸蔵合金用語)を求めた。その結果を図1に示す。なお、有効水素吸蔵量は水素吸蔵合金の重量あたりの水素量(重量%)で示した。

【0043】図1から明らかなように有効水素吸蔵量が得られる合金組成は、(Ca、Mg)と(Ni、Co)の比zに対して最適なMg量(a)が存在することがわかる。zの値が大きくなると、最適なMg量(a)が小さくなる傾向がある。

【0044】また、有効水素吸蔵量と水素吸蔵・放出のサイクル特性の両者が向上される合金組成の範囲は、Mg量(a)が $0.1 \leq a \leq 0.4$ であり、(Ca, Mg)と(Ni, Co)の比zが $3 \leq z \leq 4$ 、さらに好ましくはMg量(a)が $0.15 \leq a \leq 0.35$ であり、(Ca, Mg)と(Ni, Co)の比zが $3 \leq z \leq 3.8$ であることがわかる。

【0045】(実施例2～12および比較例1、2)所定の母合金および元素を下記表1の組成になるように秤量し、アルゴン雰囲気下の高周波誘導炉で溶解することにより複数種の合金インゴットを作製した。これらのインゴットをアルゴンガス雰囲気下、900℃で3時間の熱処理を施した。得られた各インゴットを300μm以下になるように粉砕することにより13種の水素吸蔵合金粉末を作製した。

【0046】次いで、以下に説明する図2に示す温度スキニング式水素吸蔵放出特性評価装置を用いて水素吸蔵合金の評価を行った。水素ポンプ1は、配管2を通して試料容器3に連結されている。前記配管2は、途中で分岐され、その分岐配管4の端部は真空ポンプ5に連結されている。圧力計6は、前記分岐配管4からさらに分岐された配管部分取付けられている。前記水素ポンプ1と前記試料容器3の間の配管2部分には、前記ポンプ1側から第1、第2のバルブ7₁、7₂が介装されている。蓄圧容器8は、前記第1、第2のバルブ7₁、7₂間の前記配管2部分に連結されている。前記真空ポンプ5と前記圧力計6の間の前記分岐配管4部分には、第3バルブ7₃が介装されている。ヒータ9は、前記試料容器3に付設されている。熱電対10は、前記試料容器3内に挿入されている。コンピュータ11により制御され

る温度コントローラ12は、前記熱電対10および前記ヒータ9に接続され、前記熱電対10からの検出温度に基づいて前記ヒータ9の温度調節を行うようになっている。前記コンピュータ11で制御されるレコーダ13は、前記圧力計6および前記温度コントローラ12に接続されている。

【0047】前記各水素吸蔵合金を前述した図2の試料容器3(雰囲気温度25℃)内に収納した。第1バルブ7₁を閉じ、第2、第3のバルブ7₂、7₃を開き、真空ポンプ5を作動して前記配管2および分岐配管4、蓄圧容器8および試料容器3内の空気を排気した。前記第2、第3のバルブ7₂、7₃を閉じた後、第1バルブ7₁を開いて水素ポンプ1から水素を供給して前記配管2および分岐配管4、蓄圧容器8内を水素置換した。つづいて、第1バルブ7₁を閉じ、この時点で圧力計6が示す系内の圧力から導入した水素量を算出した。ひきつづき、第2バルブ7₂を開き、水素を前記試料容器3内に供給し、温度を熱電対10でモニターした。その後、前記試料容器3内の温度が一定の速度で昇温するようにコンピュータ11および温度コントローラ12で制御し、その制御信号を受けたヒータ9を用いて温度をスキニングさせた。この時の前記容器3内の圧力変化を圧力計6により検出してそれをレコーダ13で記録した。

【0048】以上、前記試料容器3内に一定量の水素の導入を開始してから1時間後までの各水素吸蔵合金中に吸蔵された水素量(H/M)を前記容器3内の圧力変化の検出により測定した。これらの結果を、水素吸蔵速度(H/M・h⁻¹)として下記表1に併記する。

【0049】

【表1】

	水素吸蔵合金の組成	水素吸蔵速度 ($H/M \cdot h^{-1}$)
実施例 2	$CaO, 72MgO, 28(NiO, 8CoO, 18AlO, 0.02)3.2$	1.13
実施例 3	$CaO, 73MgO, 27(NiO, 8FeO, 16SiO, 0.02Po, 0.02)3.4$	1.10
実施例 4	$CaO, 7MgO, 3(NiO, 7MnO, 0.05CoO, 1CuO, 1Vo, 0.05)3.03$	1.15
実施例 5	$CaO, 75MgO, 25(NiO, 8CoO, 1GaO, 0.04CrO, 0.04NbO, 0.02)3.5$	1.10
実施例 6	$CaO, 74MgO, 26(NiO, 8CoO, 1ZnO, 0.03SnO, 0.05BO, 0.02)3.32$	1.12
実施例 7	$CaO, 65MgO, 25LaO, 1(NiO, 78MnO, 15CoO, 0.05ZnO, 0.02)3.55$	1.07
実施例 8	$CaO, 6MgO, 3LmO, 1(NiO, 7CoO, 28SnO, 0.02)3.12$	1.15
実施例 9	$CaO, 5MgO, 3LmO, 1MmO, 1(NiO, 75CoO, 15CuO, 0.05AlO, 0.05)3.2$	1.10
実施例 10	$CaO, 77MgO, 21ZrO, 0.02(NiO, 85CoO, 1Vo, 0.03Po, 0.01TaO, 0.01)3.8$	0.98
実施例 11	$CaO, 73MgO, 24TiO, 0.03(NiO, 8MnO, 15BaO, 0.02CuO, 0.03)3.65$	1.01
実施例 12	$CaO, 6MgO, 32LmO, 0.08ZrO, 0.02(NiO, 8FeO, 1NbO, 0.05AlO, 0.05)3.03$	1.08
比較例 1	$CaO, 7MgO, 3Ni5, 1$	0.40
比較例 2	$CaO, 1MgO, 9Ni3, 12$	0.05

注) Lmは、La; 88at%, Ce; 5at%, Pr; 1at%, Nd; 5at%の組成からなる。

Mmは、La; 32.5at%, Ce; 40.3at%, Pr; 7.5at%, Nd; 19.5at%, Sm; 0.2at%の組成からなる。

【0050】(実施例13～22および比較例3, 4)所定の各元素を下記表2に示すの組成になるように秤量し、アルゴン雰囲気下の高周波誘導炉で溶解することにより複数種の合金インゴットを作製した。続いて、これらのインゴットを溶融し、これら溶湯をアルゴン雰囲気中、15m/secの周速度で回転する銅ロールの表面に滴下して急冷することにより合金薄帯をそれぞれ作製した。得られた各合金薄帯を100μm以下になるように粉砕することにより12種の水素吸蔵合金粉末を作製した。

【0051】各水素吸蔵合金粉末について、ジーベンツ法(JIS H7201)に基づいて30℃で10気圧

素吸蔵量(JIS H7003:水素吸蔵合金用語)を求めた。その結果を下記表2に示す。なお、有効水素吸蔵量は水素吸蔵合金中の金属原子1個あたりの水素原子数(H/M)で示した。

【0052】また、各水素吸蔵合金について、JIS H7203で規定された方法により水素移動量変化率が60%になるサイクル数を寿命とした。ここで、水素移動量変化率とは試験対象である水素吸蔵合金の水素吸蔵反応終了時の水素濃度から水素放出反応終了時の水素濃度を差し引いた値(水素移動量)を求め、試験開始時の前記水素移動量に対する繰り返し反応後の水素移動量の比を意味する。ただし、前記試験における水素吸蔵時は45℃で1.0気圧、水素放出時は1.0℃で1.0気圧

した。この結果を下記表2に併記する。
【0053】

【表2】

	水素吸蔵合金の組成	有効水素 吸蔵量 (H/N)	サイクル 寿命
実施例 13	CaO. 72MgO. 28(NiO. 8CoO. 1MnO. 05AlO. 05)3. 3	1. 19	2600
実施例 14	CaO. 7MgO. 3(NiO. 75MnO. 05CoO. 1CuO. 05VO. 05)3. 13	1. 15	2500
実施例 15	CaO. 73MgO. 27(NiO. 8CoO. 1GaO. 04CrO. 04SiO. 02)3. 35	1. 17	3100
実施例 16	CaO. 7MgO. 25LaO. 05(NiO. 7CoO. 15TaO. 02MnO. 08AlO. 05)3. 54	1. 09	3000
実施例 17	CaO. 6MgO. 29LmO. 06PrO. 05(NiO. 7FeO. 25GaO. 05SiO. 05)3. 62	1. 06	3200
実施例 18	CaO. 55MgO. 3LmO. 15(NiO. 88CrO. 05NbO. 02VO. 03BO. 02)3. 12	1. 05	2800
実施例 19	CaO. 57MgO. 38LaO. 05VO. 03(NiO. 55CoO. 35MnO. 05ZnO. 05)2. 8	1. 16	1000
実施例 20	CaO. 54MgO. 28LmO. 15ZrO. 03(NiO. 65CoO. 2MnO. 1SnO. 05)3. 33	1. 08	3800
実施例 21	CaO. 6MgO. 28LmO. 12ZrO. 04(NiO. 8CoO. 13ZnO. 05SiO. 02)3. 63	1. 05	3700
実施例 22	CaO. 58MgO. 27LmO. 05TiO. 06ZrO. 04(NiO. 91PO. 02CrO. 05BO. 02)3. 43	1. 10	3500
比較例 3	CaO. 6MgO. 3LaO. 1(NiO. 1CrO. 8AlO. 3)3. 25	0. 15	600
比較例 4	CaO. 1MgO. 3LaO. 05TiO. 55(NiO. 5MnO. 5)3. 58	0. 20	500

注) Lmは、La:89at%, Ce:5at%, Pr:1at%, Nd:5at%の組成からなる。

【0054】前記表1、表2から明らかなようにCa_{1-a}Mg_a(Ni_{1-x}M_x)₂、Ca_{1-a-b}Mg_aR_b(Ni_{1-x}M_x)₂およびCa_{1-a-b-c}Mg_aR_bT_c(Ni_{1-x}M_x)₂にて表される実施例2〜22の水素吸蔵合金は比較例1〜4の水素吸蔵合金に比べて水素吸蔵速度、有効水素吸蔵量およびサイクル寿命のいずれにおいても優れていることがわかる。

【0055】(実施例23〜28)所定の各元素を下記

表3に示すの組成になるように秤量し、アルゴン雰囲気下の高周波誘導炉で溶解することにより6種の合金インゴットを作製した。つづいて、これらのインゴットを溶融し、これら溶湯をアルゴン雰囲気中、15m/secの周速度で回転する銅ロールの表面に滴下して急冷することにより合金薄帯をそれぞれ作製した。得られた各合金薄帯を100μm以下になるように粉砕することにより6種の水素吸蔵合金粉末を作製した。

粉末について、実施例13～22と同様な方法により有効水素吸蔵量およびサイクル寿命を評価した。これらの結果を下記表3に併記する。

【0056】
【表3】

	水素吸蔵合金の組成	有効水素吸蔵量 (H/M)	サイクル寿命
実施例 23	Ca0.72Mg0.28(Ni0.95Mn0.04Al0.01)3.3	1.19	2000
実施例 24	Ca0.72Mg0.28(Ni0.9Co0.05Mn0.04Al0.01)3.3	1.19	3100
実施例 25	Ca0.72Mg0.28(Ni0.8Co0.15Mn0.04Al0.01)3.3	1.17	3500
実施例 26	Ca0.72Mg0.28(Ni0.7Co0.25Mn0.04Al0.01)3.3	1.12	3700
実施例 27	Ca0.72Mg0.28(Ni0.6Co0.35Mn0.04Al0.01)3.3	1.03	4200
実施例 28	Ca0.72Mg0.28(Ni0.55Co0.4Mn0.04Al0.01)3.3	0.87	6000

【0057】前記表3から明らかなようにNiを所定量のCoで置換した実施例24～28の水素吸蔵合金は、Niの置換元素としてCoを使用しない実施例23の水素吸蔵合金に比べてサイクル寿命をより一層向上できることがわかる。

【0058】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、CaサイトをCaNi₅型より多量に含む組成を有し、従来の水素との安定性が高すぎて水素を放出し難い問題を改善し、かつ低価格、軽量で、しかも可逆的に水素を吸蔵・放出できる量をさらに増大した水素吸蔵合金を提供できる。したがって、本発明の水素吸蔵合金は水素貯蔵用機器や冷暖房用ヒートポンプ装置等に有効に利用できる等顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】
【図1】本発明に係わる水素吸蔵合金の30℃での有効水素吸蔵量とMg量(a)および(Ca, Mg)と(Ni, Co)の比zの関係を示す図。
【図2】本発明の実施例に用いられる温度スキャンニ

【図2】本発明の実施例に用いられる温度スキャンニ

【図2】本発明の実施例に用いられる温度スキャンニ

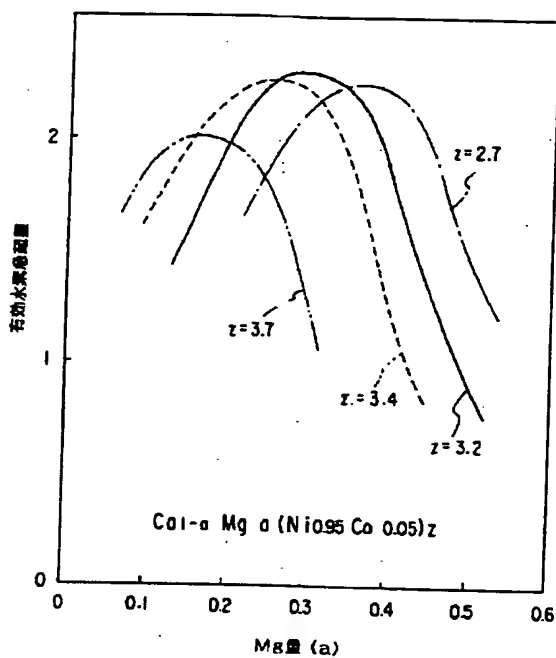
【図2】本発明の実施例に用いられる温度スキャンニ

【符号の説明】

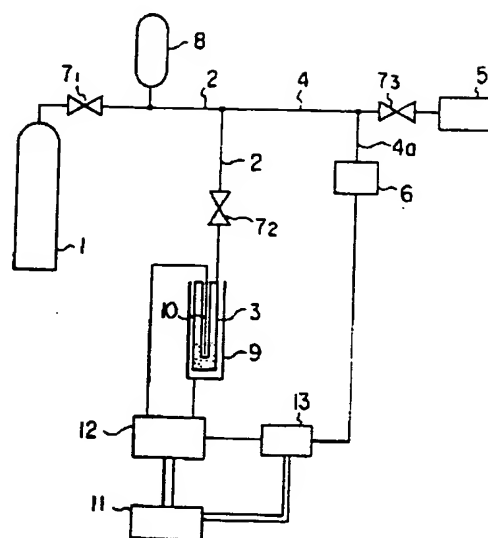
1…水素ポンプ、
3…試料容器、
5…真空ポンプ、

6…圧力計、
9…ヒータ、
11…コンピュータ、
12…温度コントローラ、

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 稲葉 隆道
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72)発明者 山本 雅秋
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

ROBIC BREVETS
PATENTS

30 JUL. 2003

BEST AVAILABLE COPY